

L30 ANSWER 9 OF 10 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

1992:140147 Document No. 116:140147 Protecting unit for

photomasks and reticules used in lithography. Kawasaki,  
Toru; Unoki, Masao; Nakamura, Hide (Asahi Glass Co., Ltd., Japan).  
Jpn. Kokai Tokkyo Koho [JP 03067262] A2 1991/0322 Heisei, 6 pp.  
(Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1990-133990 19900525.  
PRIORITY: JP 1989-136178 19890531.

AB The title protecting unit comprises a protective film which is  
attached to a supporting frame and is made of a polymer having an  
aliph. F-contg. ring as its repeating unit. The above polymer may  
be obtained by cyclic polymn. so that the ring is contained in its  
backbone. This protective film has high transparency and low n, and  
good resistance to UV.

IT 139535-86-7

(cyclic, protecting film contg., for photomasks)

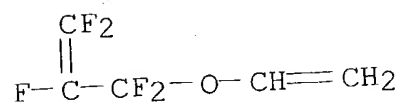
RN 139535-86-7 HCAPLUS

CN 1-Propene, 3-(ethenyloxy)-1,1,2,3,3-pentafluoro-, homopolymer (9CI)  
(CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 139535-85-6

CMF C5 H3 F5 O



IC ICM G03F001-14

ICS H01L021-027

CC 74-6 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and  
Other Reprographic Processes)

ST protecting material lithog photomask; reticule lithog  
protection film

IT Fluoropolymers

(cyclic, protecting film contg., for photomasks)

IT Photomasks  
(protecting material for, from fluorinated cyclic polymer)

IT 122817-52-1 139535-86-7 139570-53-9

(cyclic, protecting film contg., for photomasks)

IT 37626-13-4

(protecting film contg., for photomasks)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-67262

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 F 1/14  
H 01 L 21/027

識別記号

J

庁内整理番号

7428-2H

④ 公開 平成3年(1991)3月22日

2104-5F H 01 L 21/30 3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 汚染防止保護器具

⑰ 特 願 平2-133990

⑱ 出 願 平2(1990)5月25日

優先権主張 ⑳ 平1(1989)5月31日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平1-136178

⑲ 発 明 者 川 崎 徹 千葉県市原市五井1846-1  
 ⑲ 発 明 者 鶴 木 正 夫 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰本町1319-1  
 ⑲ 発 明 者 中 村 秀 東京都世田谷区豪徳寺1-33-31-202  
 ㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

汚染防止保護器具

## 2. 特許請求の範囲

1. リソグラフィの原版の汚染を防止するための汚染防止保護器具であり、該汚染防止器具が保護膜を有し、該保護膜が含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーである汚染防止保護器具。
2. 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが環化重合によって得られる主鎖に環構造を有するポリマーである請求項1に記載の汚染防止保護器具。
3. 原版がホトマスクまたはペリクルである請求項1に記載の汚染防止保護器具。
4. 保護膜が環状の枠に支持された構造の請求項1に記載の汚染防止保護器具。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、リソグラフィの原版の汚染を防止

する汚染防止保護器具に関するものである。  
 特に、半導体製造のリソグラフィ工程におけるフォトマスクおよびレチクル上のゴミ付着の防止に用いられるペリクル(Pellicle)と呼ばれる汚染防止保護器具として有用である。

## 〔従来の技術〕

リソグラフィは、半導体製造などの分野において、基板上に所望のパターンを形成するために広く利用されている。また、半導体製造においては、原版としてレチクルまたはホトマスクを使用している。しかしこの原版上にゴミなどの異物が付着するとその異物の影が基板上に転写されてしまい不良品の原因となる。また、原版を再使用する際洗浄が必要となる。洗浄の際、画像濃度の減少、画像の消失、画線エッジのびりつきや欠け、ピンホールの発生などの欠陥が発生することがあるという問題があった。そこで、原版の汚染防止のため、保護膜が円形または四角形などの環状の枠に支持された構造の汚染防止保護器具を使用することが一般的で

である。汚染防止保護器具を使用すると、原版の汚染を防止でき、また、レチクルなど、拡大原版を用いる場合には、保護膜の位置を焦点距離よりずらすことにより、保護膜上に少々の変物が付着しても基板上への結像せず、不良品の発生を防ぐという利点もある。

従来はかかる汚染防止保護器具の保護膜として、ニトロセルロースまたは酢酸セルロースから成る薄膜が広く用いられているが、その様な薄膜ではリソグラフィにおいて使用される波長の光に対し高い透過率を得るために、一般に、いわゆる反射防止被膜を施した多層膜として使用される。

しかしながら、このような反射防止被膜を製造するためには真空蒸着等の比較的高価な製造方法を採用せざるを得ず、また反射防止被膜の亀裂及びはがれが生じる恐れがあるという問題があった。

更に、近年半導体の集積度を向上させる目的から、リソグラフィ工程に於てより波長の短い

紫外線領域の光が用いられる傾向があるが、従来の保護膜では耐紫外線性が低く、その使用に於て十分な耐久性が得られなかった。

また、特開昭60-83032号には、保護膜としてテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィンの重合体を保護膜に使用することが提案されている。しかしながら、この様なポリマーは結晶性であるため低波長光で散乱がおこる、あるいは非結晶性のものは耐クリープ性が悪く保護膜がたるみ易いという問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前述のような従来材料からなる汚染防止保護器具に認められる欠点を解消し、保護膜自身の屈折率が低く、反射防止被膜を施す必要のない光透過性及び使用耐久性に優れた保護膜を有するリソグラフィの原版の汚染防止のための汚染防止保護器具を新規に提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

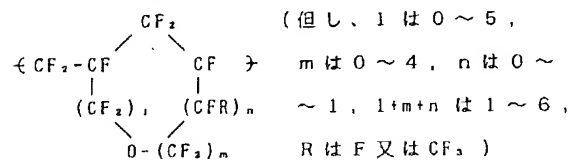
本発明者は、上記課題の認識に基づいて、鋭意検討を重ねた結果、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが高い透明性及び低屈折率、更に優れた耐紫外線性を有し、低波長光で散乱がなく、且つ成形性に優れた十分な強度、耐クリープ性の薄膜を有する汚染防止保護器具を与える材料として極めて有利であることを見いだすに至った。

かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、リソグラフィの原版の汚染を防止する汚染防止保護器具であり、該汚染防止保護器具が保護膜を有し、該保護膜が含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーである汚染防止保護器具を新規に提供するものである。

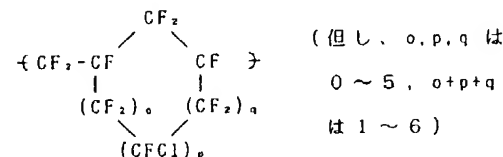
本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。而して、本発明に於いては、主鎖に上記特定の環構造を有する含フッ素ポリマーが好適に

採用される。

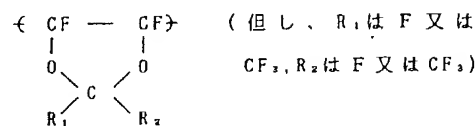
例えば一般式



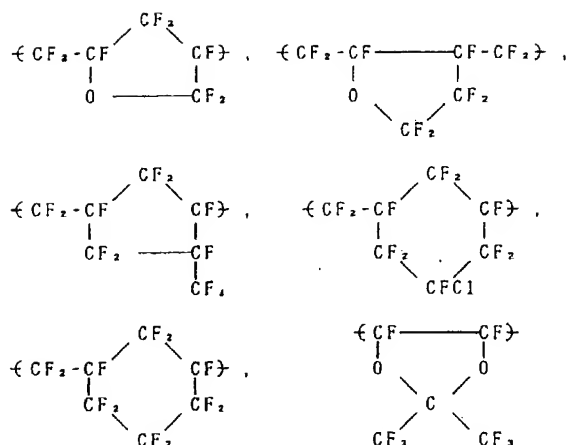
一般式



一般式

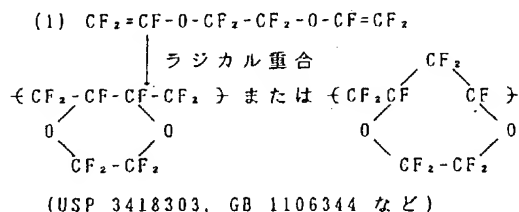


のごとき環構造を有するものが挙げられる。これらの内、次のごとき環構造を有するポリマーが代表的である。但し、本発明の内容はこれらの方に限定されるものではない。

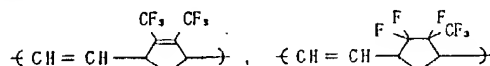


これら重合体の製造法を示すと、次の2通りである。但し、これら製造法に限定されるものではない。

#### 1. 環化重合によるもの



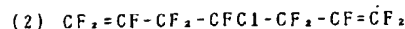
有機基で置換されたもの、あるいはメタセシス重合で得られるところの



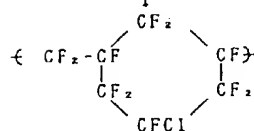
の如き環構造を有するものなども挙げられる。

而して、本発明における特定の環構造を有するポリマーは、上記の如き環化重合により円滑かつ有利に得られるが、特に、分子内に重合性の異なる二つの重合性基を有し且つこれら二つの重合性基を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7個であるモノマーを用いることにより、超高压条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に環化重合を進行せしめ得るものである。

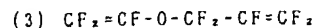
上記のごとき環化重合に好適なモノマーとしては、まず第一に、重合性の異なる炭素-炭素多重結合を二つ有することが望ましい。通常は炭素-炭素二重結合が採用され、種類あるいは構造などの異なる二つの多重結合が採用され



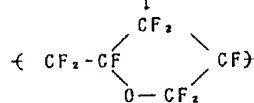
ラジカル重合



(USP 3202643 など)

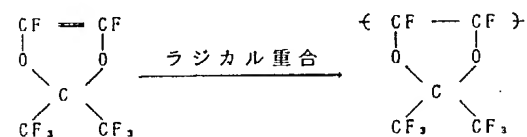


ラジカル重合



#### 2. パーフルオロ2,2-ジメチル-1,3-ゾキソールなどの環状モノマーを使用するもの

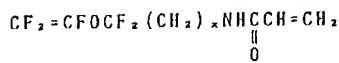
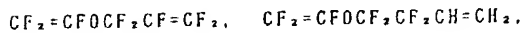
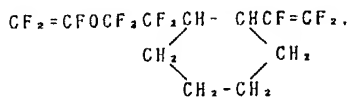
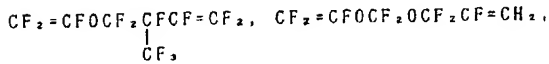
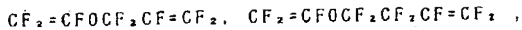
(USP 3978030)



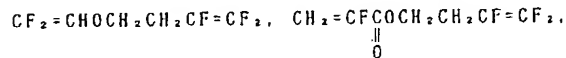
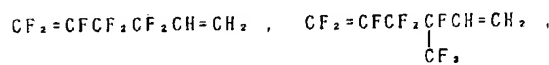
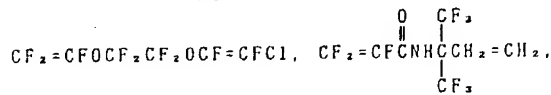
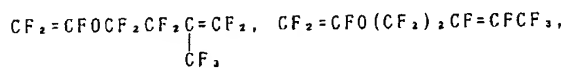
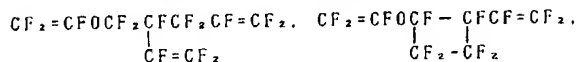
上記では、パーフルオロ脂肪族環構造を有するポリマーを例示したが、本発明に於いては、上記例示のフッ素原子の一部が他の水素原子や

る。例えば、左右対称構造でない二つの多重結合を有する含フッ素単量体、ビニル基とアリル基、ビニルエーテル基とビニル基、含フッ素多重結合と炭化水素多重結合、パーフルオロ多重結合と部分フッ素化多重結合の如きが挙げられる。第二に、これら二つの炭素-炭素多重結合を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7であることが望ましい。連結鎖の直鎖部分の原子数が0～1個の場合には環化重合が生じ難く、また8個以上の場合にも同様である。通常好ましくは、この原子数が2から5個の場合である。また、連結鎖は直鎖状に限られず、側鎖構造あるいは環構造を有していてもよく、さらに構成原子は炭素原子に限られず、O, S, Nの如きヘテロ原子を含んでいても良い。第三に、フッ素含有率が10重量%以上となるものが望ましい。フッ素含有率が余りに少ない場合には、フッ素原子の有する特異性が発揮され難くなる。当然のことであるが、パーフルオロ単量体が好適に採用される。

上記の特定の含フッ素単量体の具体例としては、

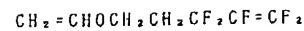
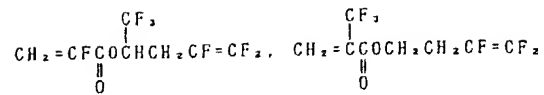


(ただし、 $x$ は 0～3の整数)



されずに含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然のことであるが、これら他の単量体は一種単独で前記特定の環構造を導入し得るモノマーとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上を併用して上記共重合反応を行なわせても良い。本発明においては、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素系モノマーを選定するのが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、あるいはカルボン酸基やスルホン酸基の如き官能基を含有するパーフルオロビニルエーテルなどは好適な具体例であり、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示される。

共重合体組成としては、本発明で目的とする特定含フッ素脂肪族環構造の特性を生かすために、環状構造の組成が20モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは40モル%以上であ



等が例示され得る。

本発明においては、 $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、環化重合性、ゲル化抑制などの点で好ましく採用され、特にパーフルオロアリルビニルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ )およびパーフルオロブテニルビニルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ )が好適な例として挙げられる。

上記のごとき単量体成分は単独で、または二種以上で使用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を損なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し支えがないし、必要ならば何らかの方法でポリマーを架橋しても良い。

共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば、特に限定

ることが望ましい。

本発明に於ける特定の環構造を有するポリマーは、フッ素系溶剤などに可溶なため、溶液からのキャスト成形などにより厚みの薄い保護膜を作製することが可能である。

用いられる溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限定はないが、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ(トリブチルアミン)、“アフルード”(商品名：硝子社製のフッ素系溶剤)、“フロリナート”(商品名：3M社製のパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を含んだ液体)、トリクロロトリフルオロエタン等が好適である。当然の事ながら、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水素、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。溶液濃度は0.01wt%～50wt%で、好ましくは0.1wt%～20wt%である。

薄膜化方法は上記の溶液を用い、ロールコー

ター法、キャスト法、ディッピング法、スピンコート法、水上キャスト法、ラングミュア・プロジェクト法等の溶液からの膜を形成させる方法であれば特に限定はない。

また、得られた薄膜を必要に応じて、通常行われている方法などを用いて架橋させることができる。

例えば、架橋部位を持つ単量体を共重合させて架橋せしめたり、架橋剤を添加して架橋せしめたり、あるいは放射線などを用いて架橋せしめることができる。

また、本発明における保護膜は、上記含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー単独で構成されていてもよいし、他の透明合成樹脂と含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが積層されていてもよく、また、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー層上に透明導電層が形成されてもよい。他の透明合成樹脂との積層は、透明合成樹脂膜上へ含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーのコーティングなどの方法により達成でき

保護器具の枠の下面に接着層を設けて原版に接着せしめることにより容易に行うことができる。

#### [作用]

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、結晶性が小さいか又は、殆ど結晶性がない為に、フッ素樹脂であるにもかかわらず高い透明性を示し且つ高い光線透過率を示すものであり、また含フッ素ポリマーであるが故に、耐光性に優れ、特に耐紫外線性が高いためリソグラフィ工程に於て使用する上で優れた耐久性を示す。また通常の炭化水素系の樹脂よりも低屈折率で、耐湿性、耐候性、耐薬品性にも優れているものと考えられる。但し、かかる説明は本発明の理解の助けとするものであり、本発明を限定するものでないことは勿論である。

#### [実施例]

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

る。また、透明導電層の形成は、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー膜上へ透明導電物質の真空蒸着、スパッタリングなどにより行うことができる。

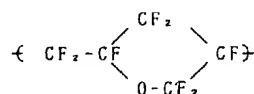
本発明の汚染防止用保護器具は、前述の保護膜が現状の枠に支持されている。現状の枠は円形あるいは四角形などの多角形のいずれの形状を有していてもよい。その形状は所望により適宜決定することができる。また、現状の枠は、保護膜と原版が適当な距離を有する様、相当の高さを有するものであることが好ましい。かかる高さは、リソグラフィの装置などにより所望の値が設定されるが、通常は3～7mm程度である。また、かかる枠の材質としては金属や樹脂など種々のものが使用でき特に限定されるものではない。保護膜の支持は、接着剤により接着など、通常の支持方法が採用される。

また、本発明の汚染防止保護器具は、ホトマスクまたはレチクルなどの原版に固定して使用されることが多い。かかる固定は、汚染防止保

#### 合成例 1

パーフルオロアリルビニルエーテルの 35g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R-113 と略記する）の 5g、イオン交換水の 150g、及び重合開始剤として  $(C_2F_5COO)_2$  の 35mg を、内容積 200ml の耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。系内を 3 回窒素で置換した後、26℃で 23 時間懸濁重合を行った。その結果、重合体を 28g 得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーに存在した二重結合に起因する  $1790cm^{-1}$ ,  $1840cm^{-1}$  付近の吸収はなかった。また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解し  $^{19}F$  の NMR スペクトルを測定したところ、以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得られた。



この重合体の固有粘度  $[\eta]$  は、"フロリ

ナート" FC-75 (商品名: 3M社製のパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を主成分とする液体、以下、FC-75と略記する) 中30℃で0.53であった。重合体のガラス転移点は69℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は462℃であり屈折率は1.34と低かった。

#### 合成例2

1,1,2,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-3-オキサ-1,6-ヘプタジエンの20g及びR-113の40gを窒素置換した三口フラスコに入れ、重合開始剤として $(C_2F_5COO)_2$ の20mgを加え、さらに系内を窒素置換した後に、18℃で10時間重合した。その結果、重合体を10g得た。この重合体はR-113に溶解するポリマーであり、メタキシレンヘキサフロライド中30℃での固有粘度 $[\eta]$ は0.96であった。 $^{19}F$ 及び $^1H$ NMRにより、主鎖に環状構造を有する重合体であることを確認した。

また、この重合体は無色透明であり、屈折率

溶解し、5.0~10.0wt%溶液を調製した。次いでこれらの溶液を用いスピンコートによりガラス板上にキャスト膜を作成し、水中でガラス板から剥離させて膜厚0.8 $\mu m$ 、2 $\mu m$ 、5 $\mu m$ 、10 $\mu m$ の薄膜を得た。

各薄膜の光線透過率を測定したところ、何れの膜の場合も250~700nmの全波長域において92%以上の透過率であった。

また、合成例1, 2で得たポリマーからなる膜厚0.8 $\mu$ の薄膜を使ってフォトリソグラフィに用いられるi線(365nm)、g線(436nm)の透過率を測定したところ、95%以上の高い透過率を示した。

更に、これらの膜に対し紫外線照射試験を行ったところ、何れの膜も極めて良好な耐久性を示し、汚染防止保護器具の保護膜として有用であることが確認された。

#### 実施例4

合成例で得たポリマーに代えてテトラフルオロエチレン26モル%、パーフルオロ-2,2-ジメ

は1.36と低かった。

#### 合成例3

パーフルオロパーフルオロブチニルビニルエーテルの35g、R-113の5g、イオン交換水の150g、及び重合開始剤として $((CH_3)_2CHOCOO)_2$ の90mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40℃で22時間懸濁重合を行った。その結果、重合体を28g得た。

この重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、"フロリナート" FC-75 中30℃であった。重合体のガラス転移点は108℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また $^{19}F$ のNMRスペクトルを測定したところ、環構造を有する重合体であることが確認された。また10%熱分解温度は465℃であり、屈折率は1.34と低かった。

#### 実施例1~3

合成例1~3で得られた各々のポリマーを、フロリナートFC43(3M社製、商品名)中に

チル-1,3-ジオキソール74モル%からなる含フッ素重合体をパーフルオロ(トリブチルアミン)中に溶解した5.0wt%溶液を用いる他は実施例1と同様に薄膜形成および試験を行ったところ、透過率、紫外線耐久性のいずれも良好な結果が得られた。

#### [発明の効果]

本発明は、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを保護膜の材料として採用することにより、低屈折率で光線透過率が多角、且つ耐久性、特に耐紫外線性が高く、リソグラフィ工程に於て使用する上で優れた耐久性を示すホトマスク又はレチクルなどの原版の汚染防止のための保護器具を得るという優れた効果を有し、特にフッ素含有量の高いものは、耐熱性、耐薬品性、耐湿性も兼ね備えるという効果も認められる。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮  
代理人 安 西 篤 夫